

PREPARACIÓN DE PIGMENTOS

Campo de la Invención

La invención se refiere a una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, a métodos para la producción de tales composiciones acuosas que contienen el carbonato de calcio, y al uso de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, en aplicaciones del papel, del recubrimiento del papel, de los plásticos y/o de las pinturas y como un rellenedor en el papel.

Antecedentes de la Invención

En la práctica, las preparaciones acuosas y especialmente las suspensiones de sólidos insolubles en agua tales como los materiales que contienen carbonato de calcio, son utilizadas extensamente en las industrias del papel, pintura, caucho y plásticos como recubrimientos, rellenedores, extendedores y pigmentos para la fabricación del papel así como para lacas y pinturas acuosas. Por ejemplo, las suspensiones o pastas aguadas de carbonato de calcio, talco o caolín son utilizadas en la industria del papel en grandes cantidades como rellenedores y/o como un componente en la preparación de un papel recubierto. Las preparaciones acuosas típicas de los sólidos insolubles en agua están caracterizadas porque comprenden agua, un compuesto sólido insoluble en agua y opcionalmente aditivos adicionales, tales como agentes de dispersión, en la forma de una suspensión o pasta aguada. Los polímeros o copolímeros solubles en agua los cuales pueden ser utilizados por ejemplo como adyuvantes de la molienda y/o dispersantes en tal preparación, son descritos, por ejemplo, en US 5,278,248.

En particular, las composiciones que contienen carbonato de calcio son utilizadas ampliamente en las formulaciones del color de recubrimiento adecuadas como un soporte sobre los productos de papel. Tales productos de papel son utilizados para propósitos múltiples tales como la impresión digital por chorro de tinta, impresión flexográfica, por rotograbado e impresión por transferencia, etc. Sin embargo, especialmente el ajuste de las propiedades ópticas y mecánicas para recubrimientos con composiciones de color utilizadas

como un soporte sobre el papel para aplicaciones de impresión por chorro de tinta es un desafío a causa de que la tinta es impresa en húmedo y debe drenarse así rápidamente fuera del cuerpo del papel base pero al mismo tiempo debe proveer una calidad de impresión adecuada conduciendo a colores brillantes e intensos y a una fuga de impresión mínima. Además, la tecnología de impresión por chorro de tinta es utilizada en aplicaciones comerciales de gran volumen tal como para la producción de revistas, periódicos, libros de texto, etc., y por consiguiente debe ser adecuada para sistemas de transporte de alimentación continua del papel que hagan posible la impresión rápida y en gran volumen.

A este respecto, se han propuesto varios métodos para mejorar las propiedades mecánica y/u ópticas de la composición del color de recubrimiento utilizada como soporte sobre el papel. Por ejemplo, WO 99/06219 A1 se refiere a una composición útil para el tratamiento superficial de un sustrato en forma de hoja para la impresión por chorro de tinta, la composición que comprende una sal de un metal divalente, la sal es soluble en un medio de encoladura acuoso que comprende además un agente portador y un agente de encoladura.

US 2011/0281042 A1 se refiere a un método para la fabricación de papel para impresión que comprende la preparación de una composición de recubrimiento superficial para la recepción de la tinta que comprende un agente de abrillantamiento óptico (OBA, por sus siglas en inglés), el alcohol polivinílico (PVOH) y una sal divalente soluble en agua, en donde el PVOH y OBA son agregados al recubrimiento previo a la sal, y aplicar la composición de recubrimiento sobre al menos una superficie del papel; y una composición de recubrimiento superficial que comprende un OBA protegido y una sal divalente soluble en agua.

WO 2009/095697 A1 se refiere a un producto en forma de hoja recubierto, especialmente útil en conjunción con impresoras por chorro de tinta, que comprende un sustrato que lleva un recubrimiento sobre al menos una superficie, caracterizado porque el recubrimiento incluye (i) un pigmento que comprende carbonato de calcio; (ii) un aglutinante para el componente (i) que comprende una proporción principal de un polímero que lleva grupos de -O-, -

CO-, -OCO- y/o -COO- en sus cadenas laterales; y (iii) al menos en la superficie del recubrimiento, un sal soluble en agua del Grupo II, del Grupo III o un metal de transición.

WO 2009/012912 A1 se refiere a un papel para impresión por chorro de tinta así como a un método para su fabricación también es descrito, que comprende al menos una capa de recubrimiento para la recepción de una imagen y al menos una capa de pre-recubrimiento debajo de la capa de recubrimiento para la recepción de una imagen sobre un substrato de papel, en donde la capa de pre-recubrimiento comprende 100 partes en peso seco de una parte del pigmento que consiste de 20-75 partes en peso seco de un carbonato de calcio particulado fino y/o caolín; 10-70 partes en peso seco de al menos un sílice particulado fino y/o de un carbonato de calcio molido particulado fino con una modificación de la superficie y de la estructura interna como un resultado del tratamiento con uno o más medios para los proveedores de iones de H_3O^+ fuertes y opcionalmente con el tratamiento adicional de dióxido de carbono gaseoso; y 0 – 30 partes de los pigmentos particulados finos adicionales, 4 – 20 partes en peso seco de una parte del aglutinante, 0 – 6 partes en peso seco de los aditivos; y la capa de recubrimiento para la recepción de una imagen comprende 100 partes en peso seco de una parte del pigmento que consiste de 50 – 100 partes en peso seco de al menos un sílice particulado fino; 0 – 50 partes en peso seco de un pigmento del polímero particulado fino; y 0 – 30 partes de los pigmentos particulados finos adicionales; 2 – 10 partes en peso seco de un aglutinante; 0 – 3 partes en peso seco de los aditivos.

WO 2011/019866 A1 se refiere a un medio de registro por chorro de tinta y una composición de recubrimiento para la formación de un medio de registro por chorro de tinta. En particular, el recubrimiento del papel incluye una combinación de un pigmento primario y un pigmento secundario.

US 2004/019148 A1 se refiere al uso de un copolímero ligeramente aniónico y soluble en agua, como un agente de dispersión y/o un agente para ayudar a la molienda de los pigmentos y/o los rellenos minerales en suspensiones acuosas que proporcionan por una parte un potencial Zeta bajo a

las suspensiones acuosas de los rellenos y/o los pigmentos y por otra parte proporcionan una estabilización electro-estérica de las suspensiones.

WO 99/06219 A1 se refiere a una composición útil para el tratamiento superficial de un sustrato en forma de hoja para la impresión por chorro de tinta, la composición comprende una sal de un metal divalente, la sal es soluble en un medio de encoladura acuoso a un pH de aproximadamente 7 hasta un pH de aproximadamente 9, el medio de encoladura acuoso comprende además un agente portador y un agente de encoladura.

En particular, el uso de cloruro de calcio en composiciones acuosas que comprenden materiales que contienen carbonato de calcio para mejorar la calidad de impresión tales como el brillo, la densidad de la impresión y el moteado, en la impresión por chorro de tinta, padece de una desventaja específica.

A este respecto, en la preparación de las composiciones acuosas de los materiales que contienen carbonato de calcio, la persona experta frecuentemente se requiere que seleccione e introduzca aditivos para regular una o más características de estas composiciones. Por ejemplo, las composiciones acuosas con alto contenido de sólidos pueden ser procesadas solamente si se agrega un dispersante correspondiente.

La adición de un dispersante tal como un poliacrilato de sodio o polifosfato de sodio afecta *inter alia* la carga superficial de las partículas de carbonato de calcio en la composición acuosa porque genera cargas negativas sobre las partículas.

Sin embargo, tales composiciones que comprenden carbonato de calcio dispersado en combinación con cloruro de calcio pueden provocar problemas serios durante la producción de la composición del color de recubrimiento, su almacenamiento, y su uso subsiguiente. Si tal composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende partículas sólidas cargadas negativamente llega a estar en contacto con el cloruro de calcio u otras sales divalentes o trivalentes, ocurre la formación de las partículas aglomeradas y floculadas en la composición acuosa, lo cual puede conducir a efectos indeseables tales como un incremento severo de la viscosidad y/o a la disolución parcial del

material sensible al ácido en la composición.

Este problema empeora con el aumento del contenido del carbonato de calcio y/o el cloruro de calcio en la composición acuosa, y es especialmente pronunciado en composiciones acuosas que comprenden carbonato de calcio, que tienen un contenido elevado de sólidos, es decir composiciones que tienen contenidos sólidos de más de 45 % en peso basado en el peso total de la composición.

Por lo tanto, existe una necesidad continua de composiciones acuosas que contienen carbonato de calcio, alternativas, que proporcionan un mejor funcionamiento que las composiciones acuosas que contienen carbonato de calcio, existentes y que mejoran efectivamente las propiedades mecánicas y ópticas de un producto de papel correspondiente recubierto con tal composición.

En consecuencia, es un objetivo de la presente invención proveer una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, adecuada como soporte sobre el papel para aplicaciones de impresión por chorro de tinta. Un objetivo adicional de la presente invención es proveer una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, para formulaciones de color de recubrimiento adecuadas como un soporte sobre papel para aplicaciones de impresión por chorro de tinta, especialmente que hacen posible la impresión rápida y de gran volumen. Otro objetivo de la presente invención es proveer una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende una cantidad relativamente elevada de una sal de un catión divalente o trivalente que provee una calidad de impresión elevada. Un objetivo todavía adicional es proveer una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que no afecta las otras propiedades físicas de la suspensión, tales como las propiedades mecánicas, de una manera inaceptable.

Un objetivo todavía adicional es proveer una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que asegura un buen balance de propiedades mecánicas y ópticas, que asegure un buen balance las propiedades mecánicas y ópticas. Otro objetivo de la presente invención es proveer una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, la cual no solamente reduzca o prevenga la

formación de partículas aglomeradas y floculadas en la composición, sino que también mantenga una viscosidad suficiente para la composición acuosa que contiene carbonato de calcio.

Los objetivos precedentes y otros, son logrados por una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende:

- a) un material que contienen carbonato de calcio en una cantidad de al menos 10 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,
- b) al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,
- c) opcionalmente al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, y
- d) al menos una sal de un catión divalente o trivalente en una cantidad de entre 1 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal es disuelta dentro de la composición y

en donde la composición tiene una viscosidad de Brookfield abajo de 2500 mPa·s a 25 °C.

Para el propósito de la presente invención, el término “material que contienen carbonato de calcio” se refiere a un material que comprende al menos 80 % en peso de carbonato de calcio, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

Para el propósito de la presente invención, el término “polímero en forma de peine” cargado aniónicamente se refiere a un polímero con forma de peine el cual está formado de una cadena principal, también referido como un soporte, al cual están fijados los grupos de ácido carbónico y/o los otros grupos ácidos en la forma de ácidos libres o sales de los mismos, es decir en la forma de un ión de carboxilato, así como a cadenas laterales que comprenden óxido de polialquileno, opcionalmente con extremos protegidos con una cadena de hidrocarburos. Las cadenas laterales de óxido de polialquileno pueden ser unidas a la cadena principal por medio de enlaces de éster, enlaces de amida, o enlaces

de éter. Además de los grupos de ácido carbónico y las cadenas laterales de óxido de polialquileno, se pueden unir grupos funcionales o no funcionales adicionales a la cadena principal, por ejemplo grupos funcionales cargados positivamente tales como el grupo de amonio cuaternario.

El término “cargado aniónicamente” como se utiliza en la presente invención se va a entender que significa que el polímero en forma de peine tiene una carga total o neta que es negativa, es decir la suma de todas las cargas positivas y negativas es negativa. En otras palabras, el polímero debe poseer un exceso de grupos o residuos funcionales cargados aniónicamente. Esto significa que el polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la presente invención puede comprender grupos o residuos funcionales cargados positivamente y negativamente, siempre que la carga total o neta sea negativa, es decir el polímero en forma de peine es aniónico. Por ejemplo, el polímero en forma de peine cargado aniónicamente puede comprender solamente grupos o residuos funcionales cargados aniónicamente o puede comprender grupos o residuos funcionales cargados aniónicamente o catiónicamente, y por consiguiente puede tener un carácter anfotérico.

El término “carga específica” se refiere a la cantidad de cargas eléctricas en una cantidad específica de un polímero y es especificada en C/g a un valor de pH de 8. La carga específica puede ser determinada por titulación con un polímero catiónico hasta que la carga específica llegue a ser cero a un valor de pH de 8.

El término “seco” se entiende que va a ser un material que contiene carbonato de calcio que tiene menos de 0.3 % en peso de agua con relación al peso del composiciones que comprenden carbonato de calcio. El % de agua es determinado de acuerdo con el método de medición de Karl Fischer Coulometric, en donde el material que contiene carbonato de calcio es calentado a 220 °C, y el contenido de agua liberado como el vapor y aislado utilizando una corriente de gas nitrógeno (a 100 ml/min) es determinada por una unidad de Karl Fischer Coulometric.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se

proporciona un método para la producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

- a) proveer agua,
- b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,
- c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,
- d) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,
- e) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente, en una cantidad de entre 1 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal está disuelta dentro de la composición y
- f) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con el agua de la etapa a),
- g) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) antes y/o durante y/o después de la etapa f),
- h) opcionalmente poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un agente de aglutinación de la etapa d) antes y/o durante y/o después de la etapa f) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa g), y
- i) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos una sal del catión divalente o trivalente de la etapa e) antes o después de la etapa g), preferentemente después de la etapa g).

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

- a) proveer agua,
- b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,
- c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado

aniónicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,

d) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,

e) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente, en una cantidad de entre 1 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal está disuelta dentro de la composición

f) combinar el agua de la etapa a), el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) y al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) en cualquier orden para formar una suspensión,

g) dispersar y/o moler la suspensión obtenida en la etapa f),

h) opcionalmente poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio obtenida en la etapa g) con al menos un agente de aglutinación de la etapa d),

i) poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio obtenida en la etapa g) con al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa e) después de la etapa g) o poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio de la etapa h) con al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa e) después de la etapa h).

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

a) proveer agua,

b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,

c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,

d) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente, en una cantidad de entre 10 hasta 50 % en peso, basado en el peso seco total de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c),

e) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,

f) combinar al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa c) y al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa d),

g) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con el agua de la etapa a),

h) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa f) antes y/o durante y/o después de la etapa g),

i) opcionalmente poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un agente de aglutinación de la etapa e) antes y/o durante y/o después de la etapa g) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa h).

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

a) proveer agua,

b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,

c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,

d) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente, en una cantidad de entre 10 hasta 50 % en peso, basado en el peso seco total de al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa c),

e) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,

f) combinar al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa c) y al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa d),

g) combinar el agua de la etapa a), el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) y al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa f) en cualquier orden para formar una suspensión,

h) dispersar y/o moler la suspensión obtenida en la etapa g),

i) opcionalmente poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio obtenida en la etapa h) con al menos un agente de aglutinación de la etapa e).

Se prefiere que el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) se ponga en contacto con aditivos adicionales tales como adyuvantes de fijación semejantes a los homopolímeros catiónicos basado en las unidades monoméricas de las sales de dialil dialquil amonio o de polietileno iminas. Se prefiere además que la composición tenga un contenido de sólidos desde 10 hasta 70 % en peso, preferentemente desde 20 hasta 65 % en peso, más preferentemente desde 25 hasta 60 % en peso basado en el peso seco total de la composición. También se prefiere que la viscosidad de Brookfield de la composición sea desde 50 hasta 2500 mPa·s a 25 °C, preferentemente desde 25 hasta 2000 mPa·s a 25 °C, más preferentemente desde 25 hasta 1500 mPa·s a 25 °C, y aún más preferentemente desde 150 hasta 2000 mPa·s a 25 °C.

De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se provee el uso de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, en aplicaciones del papel, del recubrimiento del papel, del plástico y/o de la pintura. De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se provee el uso de la composiciones acuosas que contienen carbonato de calcio, como un rellenedor en el papel. Se prefiere que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, sea utilizada como un soporte para la impresión digital por chorro de tinta, la impresión flexográfica, el rotograbado y/o la impresión por transferencia, preferentemente para la impresión digital por chorro de tinta.

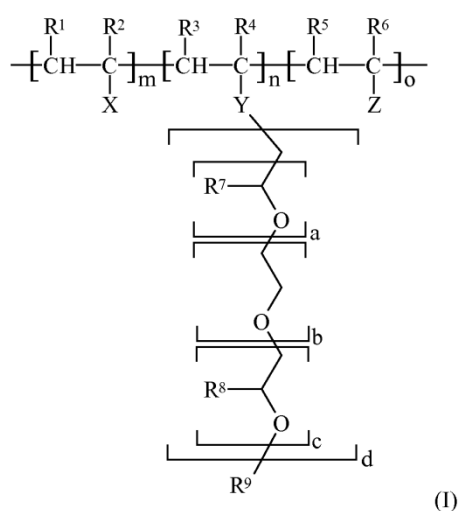
Las modalidades ventajosas de la presente invención están definidas en las sub-reivindicaciones correspondientes.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, al menos

un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tiene una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 hasta 500 ml/g, preferentemente en el intervalo de 10 hasta 400 ml/g y aún más preferentemente en el intervalo de 20 hasta 300 ml/g.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tiene una carga específica desde -10 C/g hasta -500 C/g a pH 8, preferentemente desde -10 C/g hasta -300 C/g a pH 8, más preferentemente desde -10 C/g hasta -150 C/g a pH 8, aún más preferentemente desde -10 C/g hasta -135 C/g a pH 8, y todavía aún más preferentemente desde -10 C/g hasta -100 C/g a pH 8.

De acuerdo con todavía otra modalidad de la presente invención, en donde al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente comprende las unidades estructurales de la fórmula (I)



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son seleccionados independientemente de hidrógeno o grupos alquilo, que tienen preferentemente 1 a 40 átomos de carbono,

X es un grupo funcional cargado negativamente,

Y representa un grupo de enlace funcional, el cual se selecciona independientemente del grupo que consiste de los grupos de éter, éster, uretano y amida,

Z es un grupo funcional cargado positivamente,

R^7 y R^8 son seleccionados independientemente de hidrógeno y los

grupos de alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

R^9 es seleccionado de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,

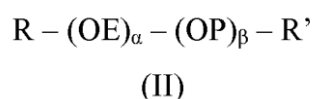
a, b, c y d son números enteros que tienen un valor desde 5 hasta 150, y al menos uno de a, b, c, o d tiene un valor mayor que 0; y

n, m y o son seleccionados de tal modo que el polímero cargado aniónicamente tenga una carga específica desde -5 C/g hasta -500 C/g a pH 8.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente comprende:

a) 5 % en peso hasta 40 % en peso, preferentemente 5 % en peso hasta 20 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, del ácido (met)acrílico,

b) 60 % en peso hasta 95 % en peso, preferentemente 80 % en peso hasta 95 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de al menos un monómero de la fórmula (II)



en donde R es un grupo funcional polimerizable seleccionado del metacrilato o el metacril-uretano,

OE y OP designan el óxido de etileno y óxido de propileno, respectivamente,

α y β son números enteros que tienen cada uno un valor desde 0 hasta 150 y al menos uno de α o β tiene un valor mayor que 0,

R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, la composición comprende al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente en una cantidad desde 0.01 hasta 10 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, preferentemente desde 0.05 hasta 5 % en peso, más preferentemente desde 0.1 hasta 3 % en peso, aún más preferentemente desde 0.15 hasta 2.5 % en peso y aún más preferentemente desde 0.2 hasta 2 % en peso o desde 0.15 hasta 1.75 % en peso.

De acuerdo con todavía otra modalidad de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula promedio en peso d_{50} desde 0.1 hasta 100 μm , desde 0.25 hasta 50 μm , o desde 0.3 hasta 5 μm , preferentemente desde 0.4 hasta 3.0 μm .

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, la composición comprende el material que contiene carbonato de calcio en una cantidad desde 10 hasta 70 % en peso, preferentemente desde 20 hasta 65 % en peso, más preferentemente desde 25 hasta 60 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

De acuerdo con todavía otra modalidad de la presente invención, el agente de aglutinación es seleccionado del grupo que comprende el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo, el almidón, las proteínas tales como la caseína, la celulosa y los derivados celulósicos tales como la etilhidroxietil celulosa y/o la carboximetil celulosa, y las mezclas de las mismas, preferentemente el agente de aglutinación es seleccionado del alcohol polivinílico y el acetato de polivinilo.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la composición comprende al menos un agente de aglutinación en una cantidad entre 2.5 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, preferentemente entre 5 y 17 % en peso y más preferentemente entre 12 y 16 % en peso.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, al menos una sal de un catión divalente o trivalente se selecciona de una sal de cloruro de un catión divalente o trivalente, una sal de bromuro de un catión divalente o trivalente, una sal de sulfato de un catión divalente o trivalente y mezclas de los mismos, preferentemente una sal de cloruro de un catión divalente o trivalente.

De acuerdo con todavía otra modalidad de la presente invención, al menos una sal de un catión divalente o trivalente es una sal de cloruro de un

catión divalente o trivalente seleccionado del grupo que comprende cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de estroncio, cloruro de zinc, cloruro de manganeso y mezclas de los mismos, preferentemente el cloruro de calcio.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la composición comprende al menos una sal de un catión divalente o trivalente en una cantidad de entre 3 y 17 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal es disuelta dentro de la composición, más preferentemente entre 5 y 15 % en peso por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal es disuelta dentro de la composición, aún más preferentemente entre 6 y 13 % en peso por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal es disuelta dentro de la composición y aún más preferentemente entre 7 y 12 % en peso por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal es disuelta dentro de la composición.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, la composición comprende además aditivos tales como adyuvantes de fijación semejantes a los homopolímeros catiónicos basados en unidades monoméricas, tales como las sales de dialil dialquil amonio y polietileno iminas.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, la composición tiene un contenido de sólidos desde 10 hasta 70 % en peso, preferentemente desde 20 hasta 65 % en peso, más preferentemente desde 25 hasta 60 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

De acuerdo con todavía otra modalidad de la presente invención, la viscosidad de Brookfield de la composición es desde 50 hasta 2500 mPa·s a 25 °C, preferentemente desde 25 hasta 2000 mPa·s a 25 °C, más preferentemente desde 25 hasta 1500 mPa·s a 25 °C y aún más preferentemente desde 150 hasta 2000 mPa·s a 25 °C.

En lo que sigue, se hace referencia a los detalles adicionales de la presente invención y especialmente a los componentes precedentes de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio.

Un requerimiento específico de la presente invención es que la

composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende un material que contiene carbonato de calcio en una cantidad de al menos 10 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado, un carbonato de calcio modificado o una mezcla de los mismos.

“Carbonato de calcio molido” (GCC, por sus siglas en inglés) en el significado de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como la piedra caliza, mármol, calcita o tiza, y procesado a través de un tratamiento en condiciones secas o húmedas tales como la molienda, el tamizado y/o el fraccionamiento, por ejemplo por un ciclón o clasificador.

Un carbonato de calcio molido (GCC) puede caracterizar, por ejemplo uno o más del mármol, piedra caliza, tiza, y/o dolomita. De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el GCC es obtenido por la molienda en seco. De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, el GCC es obtenido por la molienda en húmedo y secado subsiguientemente.

En general, la etapa de molienda puede ser llevada a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, bajo condiciones tales que el refinamiento resulte predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibrador, un triturador de rodillos, un molino centrífugo de impactos, un molino vertical de perlas, un molino de trituración, un molino de pernos, un molino de martillos, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, un cortador de cuchillas, u otro de tales equipos conocidos por el experto en el arte. En el caso de que el material que contiene carbonato de calcio comprenda un material que contiene carbonato de calcio molido en húmedo, la etapa de molienda puede ser efectuada bajo condiciones tales que la molienda autógena se lleve a cabo y/o por medio de un molino de bolas horizontal, y/u otro de tales procesos conocidos por el experto en el arte. El material que contiene carbonato de calcio molido, procesado en condiciones húmedas, obtenido así,

puede ser lavado y desaguado por los procesos bien conocidos, por ejemplo por floculación, filtración o evaporación forzada previo al secado. La etapa subsiguiente de secado puede ser llevada a cabo en una sola etapa tal como el secado por rociado, o en al menos dos etapas. También es común que tal material de carbonato de calcio padezca una etapa de beneficiación (tal como una etapa de flotación, blanqueado o separación magnética) para remover las impurezas.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación, después de la reacción del dióxido de carbono y la cal en un medio ambiente acuoso o por precipitación de una fuente de un ion de calcio y de carbonato en agua. El PCC puede ser la vaterita, calcita o aragonita.

Un carbonato de calcio precipitado (PCC, por sus siglas en inglés) puede caracterizar, por ejemplo uno o más de las formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas y/o calcíticas. La aragonita está comúnmente en la forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La calcita puede formar configuraciones escalonoédricas, prismáticas, esféricas y romboédricas. El PCC puede ser producido de diferentes maneras, por ejemplo por precipitación con dióxido de carbono, el proceso de sosa cal, o el proceso de Solvay en el cual el PCC es un subproducto de la producción del amoníaco. La suspensión de PCC obtenida puede ser secada y desaguada mecánicamente.

“Carbonato de calcio modificado” (MCC) en el significado de la presente invención puede caracterizar un carbonato de calcio molido o precipitado, natural, con una modificación estructural interna o un producto de la reacción superficial. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el carbonato de calcio modificado es un carbonato de calcio que ha reaccionado superficialmente.

Se prefiere que al menos un material que contiene carbonato de calcio comprenda el carbonato de calcio molido (GCC).

En una modalidad preferida de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio comprende una mezcla del carbonato de calcio molido y un carbonato de calcio precipitado o un carbonato de calcio modificado.

Además del carbonato de calcio, el material que contiene carbonato de calcio puede comprender óxidos metálicos adicionales tales como el dióxido de titanio y/o el trióxido de aluminio, los hidróxidos metálicos tales como el trihidróxido de aluminio, las sales metálicas tales como los sulfatos, silicatos tales como el talco y/o el caolín, la arcilla y/o la mica, los carbonatos tales como el carbonato de magnesio y/o el yeso, el pigmento blanco hecho por precipitación del sulfato de aluminio y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la cantidad del carbonato de calcio en el material que contiene carbonato de calcio es de al menos 80 % en peso, por ejemplo de al menos 95 % en peso, preferentemente entre 97 y 100 % en peso, más preferentemente entre 98.5 y 99.5 % en peso, basado en el peso seco total del material que contiene carbonato de calcio.

De manera adicional o alternativa, la composición comprende el material que contiene carbonato de calcio en una cantidad desde 10 hasta 70 % en peso, preferentemente desde 20 hasta 65 % en peso, más preferentemente desde 25 hasta 60 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio tiene un tamaño de partícula promedio d_{50} desde 0.1 hasta 100 μm , desde 0.25 hasta 50 μm , o desde 0.3 hasta 5 μm , preferentemente desde 0.4 hasta 3.0 μm , como se mide por medio de un aparato Sedigraph 5120.

De principio a fin del presente documento, el “tamaño de partícula” de un material de carbonato de calcio es descrito por su distribución de los tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro con relación al cual x % en peso de las partículas tiene diámetros menores que d_x . Esto significa que el valor d_{20} es el tamaño de partícula en el cual 20 % en peso de todas las partículas es más pequeño, y el valor d_{75} es el tamaño de partícula en el cual 75 % en peso de todas las partículas es más pequeño. El valor de d_{50} es por consiguiente el tamaño de partícula promedio, es decir 50 % en peso de la totalidad de los granos, son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención el tamaño de partícula es especificado como el tamaño

de partícula promedio en peso d_{50} a menos que se indique de otra manera. Para la determinación del valor del tamaño del partícula promedio en peso d_{50} para las partículas que tienen un valor d_{50} entre 0.4 y 2 μm , un dispositivo Sedigraph 5120 de la compañía Micromeritics, EUA, puede ser utilizado.

Otro requerimiento de la presente invención es que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprenda al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que tenga una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un polímero con forma de peine el cual es formado a partir de una cadena principal, también referido como un soporte, y al menos una cadena lateral fijada a la misma.

Sin que se desee que esté limitado por alguna teoría, se cree que el polímero en forma de peine cargado aniónicamente es adsorbido a las partículas de carbonato de calcio cargadas positivamente debido a su cadena principal cargada negativamente, también llamado el soporte del polímero. Además, las cadenas laterales del polímero en forma de peine cargado aniónicamente, adsorbido, provoca una repulsión estérica y/u osmótica entre las partículas, lo cual puede conducir a una estabilización estérica y/u osmótica de la suspensión del material que contiene carbonato de calcio.

La expresión “al menos un” polímero en forma de peine cargado aniónicamente significa que uno o más polímeros en forma de peine cargados aniónicamente pueden ser utilizados en la composición acuosa que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, solamente un polímero en forma de peine cargado aniónicamente es utilizado en la composición acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio. De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, una mezcla de al menos dos polímeros en forma de peine cargados aniónicamente es utilizada en la composición acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio.

En particular, se requiere que al menos un polímero en forma de

peine cargado aniónicamente tenga una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8. Se prefiere que al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tenga una carga específica desde -10 hasta -500 C/g a pH 8, preferentemente desde -10 hasta -300 C/g a pH 8 y aún más preferentemente desde -10 hasta -150 C/g a pH 8. Por ejemplo, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tiene una carga específica desde -10 hasta -135 C/g a pH 8 o desde -10 hasta -100 C/g a pH 8.

En una modalidad preferida de la presente invención, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tiene una carga específica desde -20 hasta -100 C/g a pH 8, preferentemente desde -30 hasta -100 C/g a pH 8 y aún más preferentemente desde -30 hasta -100 C/g a pH 8.

Adicionalmente o alternativamente, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente caracteriza una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 hasta 500 ml/g, preferentemente en el intervalo de 10 hasta 400 ml/g y aún más preferentemente en el intervalo de 20 y 300 ml/g.

Por ejemplo, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente caracteriza una viscosidad intrínseca en el intervalo de 20 hasta 200 ml/g, preferentemente en el intervalo de 20 hasta 100 ml/g y aún más preferentemente en el intervalo de 20 hasta 50 ml/g.

En particular, se prefiere que al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tenga una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 5 hasta 500 ml/g. Se prefiere además que al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tenga una carga específica desde -10 hasta -500 C/g a pH 8 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 10 hasta 400 ml/g. Se prefiere todavía adicionalmente que al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tenga una carga específica desde -10 hasta -300 C/g a pH 8 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 20 hasta 300 ml/g.

En una modalidad preferida de la presente invención, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tiene una carga específica desde -20 C/g hasta -100 C/g a pH 8 y una viscosidad intrínseca en el intervalo

de 20 hasta 200 ml/g, preferentemente al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tiene una carga específica desde -30 C/g hasta -100 C/g a pH 8 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 20 hasta 100 ml/g y aún más preferentemente al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente tiene una carga específica desde -30 C/g hasta -100 C/g a pH 8 y una viscosidad intrínseca en el intervalo de 20 hasta 50 ml/g.

La cadena principal de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente puede comprender copolímeros de ácidos mono o dicarbónicos insaturados u otros ácidos, ésteres de ácidos carbónicos insaturados, amidas de ácidos carbónicos insaturados, ésteres de alilo o éteres de vinilo.

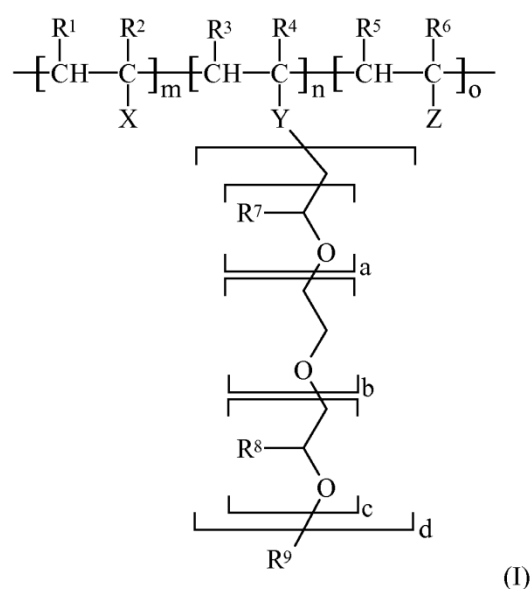
En general, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente utilizado de acuerdo con la presente invención puede ser obtenido por la copolimerización de los ácidos mono o dicarbónicos insaturados con ésteres de ácido carbónico insaturado, amidas de ácido carbónico insaturado, éteres de alilo o éteres de vinilo, en donde los ácidos carbónicos pueden estar presentes en la forma de los ácidos libres y/o en la forma de las sales de los mismos.

Las cadenas laterales del polímero en forma de peine cargado aniónicamente puede comprender compuestos que contienen epóxido, polimerizados, tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de fenil-etileno, etc. Se prefiere que las cadenas laterales de poliéter comprendan óxido de polietileno u óxido de polipropileno o un copolímero mezclado que comprende óxido de etileno y óxido de propileno y tiene en su extremo libre un grupo hidróxilo, un grupo de amino primario o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 40 átomos de carbono, que es un grupo alquilo de cadena recta, ramificado o cíclico, preferentemente de cadena recta, que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono. Los grupos de ácido carbónico u otros grupos de ácido en el polímero pueden ser neutralizados total o parcialmente por metales alcalinos o metales alcalinotérreos o las sales de otros iones de metales con dos o tres electrones de valencia, iones de amonio, grupos de amonio orgánicos o mezclas de los mismos.

Los polímeros en forma de peine cargados aniónicamente que

pueden ser adecuados en la presente invención son descritos en US 2009/0199741 A1, US 6,387,176 B1, EP 1136508 A1, EP 1138697 A1, EP 1189955 A1, y EP 0736553 A1. Estos documentos describen procesos para producir un polímero en forma de peine cargado aniónicamente así como a su uso en aglutinantes de base mineral tales como el cemento. El polímero en forma de peine cargado aniónicamente adecuado también es descrito en el folleto del producto “SIKA ViscoCrete®, selbstverdickender Beton SCC” disponible en el sitio de la red www.sika.ch.

De acuerdo con una modalidad, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente comprende las unidades estructurales de la fórmula (I)



en donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son seleccionados independientemente de hidrógeno o grupos alquilo, que tienen preferentemente 1 a 40 átomos de carbono,

X es un grupo funcional cargado negativamente,

Y representa un grupo de enlace funcional, el cual se selecciona independientemente del grupo que consiste de los grupos de éteres, ésteres, uretanos y amidas,

Z es un grupo funcional cargado positivamente,

R^7 y R^8 son seleccionados independientemente de los grupos de hidrógeno o alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono,

R^9 es seleccionado de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 40 átomos de carbono,

a, b, c y d son números enteros que tienen un valor desde 5 hasta 150, y al menos uno de a, b, c, o d tiene un valor mayor que 0; y

n, m y o son seleccionados de tal modo que el polímero cargado aniónicamente tenga una carga específica desde -5 C/g hasta -500 C/g a pH 8.

Los ejemplos de los grupos alquilo que tienen 1 a 40 átomos de carbono son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo, n-pentilo, n-hexilo, dodecilo, octadecilo. Los grupos alquilo pueden ser substituidos por uno o más substituyentes del grupo de halógeno, por ejemplo, F, Cl, o Br, y/o uno o más substituyentes de los grupos de acriloxi, amino, amida, aldehído, carboxi, ciano, epoxi, hidróxilo, cetona, metacriloxi, mercapto, ácido fosfórico o vinilo.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son seleccionados independientemente de hidrógeno o grupos alquilo, que tienen preferentemente 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, y más preferentemente 1 a 6 átomos de carbono. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son seleccionados independientemente de hidrógeno o metilo. De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, R^1 , R^3 , R^5 son hidrógeno. De acuerdo con todavía otra modalidad de la presente invención uno o más de R^1 , R^3 , R^5 es X.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención X comprende funciones de éster, amida, o éter. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, X es seleccionado del grupo que consiste de grupos de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido carboxílico y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, Y representa un grupo de enlace funcional el cual es seleccionado independientemente del grupo que consiste de los grupos de éster fosfórico, éster fosfónico, éster sulfúrico, éster sulfónico, éster carboxílico, amida fosfórica, amida fosfónica, amida sulfúrica, amida sulfónica y amida carboxílica.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, Z representa un grupo de amonio cuaternario.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, R⁹ es una cadena de alquilo lineal o ramificada que tiene 1 a 28, preferentemente 1 a 18, más preferentemente 1 a 6, y aún más preferentemente 1 a 3 átomos de carbono. De acuerdo con una modalidad preferida, R⁹ es hidrógeno o metilo.

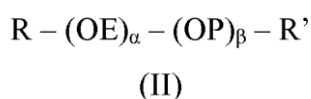
De acuerdo con una modalidad, a y/o b y/o c tienen un valor desde 7 hasta 120. De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, a, b, c, y d son seleccionados de tal modo que $5 \leq (a+b+c) \cdot d \leq 150$, preferentemente de tal modo que $10 \leq (a+b+c) \cdot d \leq 80$.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente comprende al menos 90 % en mol de unidades estructurales de la fórmula (I), preferentemente al menos 95 % en mol, más preferentemente al menos 98 % en mol, y aún más preferentemente al menos 99 % en mol, basado en la cantidad total de unidades estructurales del polímero en forma de peine cargado aniónicamente. De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, el polímero en forma de peine cargado aniónicamente consiste de unidades estructurales de la fórmula (I).

De manera adicional o alternativa, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente puede ser seleccionado de tal modo que el mismo comprenda

a) 5 % en peso hasta 40 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido (met)acrílico,

b) 60 % en peso hasta 95 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de al menos un monómero de la fórmula (II)



en donde R es un grupo funcional polimerizable seleccionado del metacrilato o el metacrilil-uretano,

OE y OP designan el óxido de etileno y óxido de propileno, respectivamente,

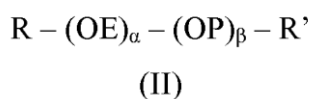
α y β son números enteros que tienen cada uno un valor desde 0 hasta 150 y al menos uno de α o β tiene un valor mayor que 0,

R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

En una modalidad preferida de la presente invención, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente puede ser seleccionado de tal modo que el mismo comprenda

a) 5 % en peso hasta 20 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, del ácido (met)acrílico,

b) 80 % en peso hasta 95 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de al menos un monómero de la fórmula (II)



en donde R es un grupo funcional polimerizable seleccionado del metacrilato o el metacrilil-uretano,

OE y OP designan el óxido de etileno y óxido de propileno, respectivamente,

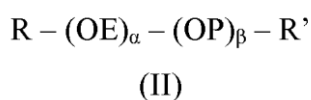
α y β son números enteros que tienen cada uno un valor desde 0 hasta 150 y al menos uno de α o β tiene un valor mayor que 0,

R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

Se prefiere que al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente comprenda

a) 5 % en peso hasta 40 % en peso, preferentemente 5 % en peso hasta 20 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, del ácido acrílico,

b) 60 % en peso hasta 95 % en peso, preferentemente 80 % en peso hasta 95 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de al menos un monómero de la fórmula (II)



en donde R es un grupo funcional polimerizable seleccionado del metacrilato o el metacril-uretano,

OE y OP designan el óxido de etileno y óxido de propileno, respectivamente,

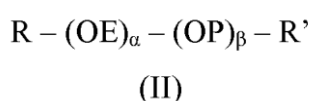
α y β son números enteros que tienen cada uno un valor desde 0 hasta 150 y al menos uno de α o β tiene un valor mayor que 0,

R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

Se prefiere que al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente comprenda

a) 5 % en peso hasta 40 % en peso, preferentemente 5 % en peso hasta 20 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, del ácido metacrílico,

b) 60 % en peso hasta 95 % en peso, preferentemente 80 % en peso hasta 95 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de al menos un monómero de la fórmula (II)



en donde R es un grupo funcional polimerizable seleccionado del metacrilato o el metacril-uretano,

OE y OP designan el óxido de etileno y óxido de propileno, respectivamente,

α y β son números enteros que tienen cada uno un valor desde 0 hasta 150 y al menos uno de α o β tiene un valor mayor que 0,

R' representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, R representa un grupo funcional de metacrilato.

Los ejemplos de los grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, isobutilo. Los grupos alquilo pueden ser substituidos por uno o más substituyentes del grupo de halógeno, por ejemplo, F, Cl, o Br, y/o uno o más substituyentes de los grupos de acriloxi, amino, amida, aldehído, carboxi, ciano, epoxi, hidróxilo,

cetona, metacriloxi, mercapto, ácido fosfórico o vinilo.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, R' se selecciona de hidrógeno y metilo. Se prefiere que R' sea hidrógeno.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, α y β tienen un valor desde 25 hasta 150, preferentemente desde 50 hasta 150 y aún más preferentemente desde 75 hasta 150. Por ejemplo, α y β tienen un valor desde 100 hasta 125. Se prefiere que α tenga un valor desde 25 hasta 150, preferentemente desde 50 hasta 150 y aún más preferentemente desde 75 hasta 150.

Si α tiene un valor desde 25 hasta 150, preferentemente desde 50 hasta 150 y aún más preferentemente desde 75 hasta 150, β tiene un valor de 0.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, cada uno de α y β tienen un valor desde 1 hasta 125, preferentemente desde 1 hasta 100 y aún más preferentemente desde 1 hasta 75. Por ejemplo, cada uno de α y β tienen un valor desde 10 hasta 50. Se prefiere que α tenga un valor desde 1 hasta 100, preferentemente desde 1 hasta 50 y aún más preferentemente desde 1 hasta 25 y β tiene un valor desde 1 hasta 125, preferentemente desde 10 hasta 100 y aún más preferentemente desde 25 hasta 75.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, α y β son seleccionados de tal modo que la suma de los valores ($\alpha + \beta$) es de 1 y 150, preferentemente desde 25 hasta 150, más preferentemente desde 50 hasta 150 y aún más preferentemente desde 50 hasta 125.

En general, el peso molecular promedio M_w de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente puede variar en un intervalo amplio y está típicamente en un intervalo entre 10 000 y 10 000 000 g/mol, preferentemente entre 20 000 y 7 500 000 g/mol y aún más preferentemente entre 30 000 y 5 000 000 g/mol.

En general, el peso molecular promedio M_w de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente puede variar en un intervalo amplio y está típicamente en un intervalo entre 10 000 y 10 000 000 g/mol, preferentemente

entre 15 000 y 7 500 000 g/mol, más preferentemente entre 20 000 y 5 000 000 g/mol, aún más preferentemente entre 25 000 y 1 000 000 g/mol, y todavía aún más preferentemente entre 30 000 y 150 000 g/mol.

Además, los grupos de ácido carbónico y/o los grupos de ácido de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente están presentes preferentemente en la forma de los ácidos libres o las sales de los mismos. En una modalidad preferida de la presente invención, al menos 25% en peso, basado en la cantidad total de los grupos de ácido, de los grupos del ácido carbónico y/u otros de los grupos de ácido de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente están en la forma de una sal, más preferentemente al menos 35 % en peso y aún más preferentemente al menos 45 % en peso. Por ejemplo, entre 45 y 55 % en peso, basado en la cantidad total de los grupos de ácido, o aproximadamente 100 % en peso de los grupos de ácido carbónico y/u otros grupos de ácido de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente están en la forma de una sal. Se prefiere que los grupos de ácido carbónico y/u otros grupos de ácido de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente sean neutralizados con sodio.

En una modalidad preferida de la presente invención, al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente es agregado a la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de tal modo que la composición comprenda al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente en una cantidad desde 0.01 hasta 10 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Se prefiere que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprenda al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente en una cantidad desde 0.05 hasta 5 % en peso, más preferentemente desde 0.1 hasta 3 % en peso y aún más preferentemente desde 0.15 hasta 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición. Por ejemplo, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente en una cantidad desde 0.2 hasta 2 % en peso o desde 0.15 hasta 1.75 % en peso, basado en el peso en seco total de la composición.

Opcionalmente, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

La expresión “al menos un” agente de aglutinación significa que uno o más agentes de aglutinación pueden estar presentes en la composición acuosa que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, solamente un agente de aglutinación está presente en la composición acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio. De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, una mezcla de al menos dos agentes de aglutinación están presentes en la composición acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio.

En una modalidad preferida de la presente invención, al menos un agente de aglutinación es seleccionado del grupo que comprende alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, almidón, proteínas tales como caseína, celulosa y derivados celulósicos tales como etilhidroxietil celulosa y/o carboximetil celulosa, y mezclas de los mismos. Se prefiere que al menos un agente de aglutinación sea seleccionado de alcohol polivinílico y acetato de polivinilo.

Si al menos un agente de aglutinación comprende una mezcla de al menos dos agentes de aglutinación, un agente de aglutinación es preferentemente el alcohol polivinílico o el acetato de polivinilo y un agente de aglutinación adicional es el almidón.

Con respecto a la cantidad de al menos un agente de aglutinación en la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, se debe señalar que la cantidad puede variar en un intervalo amplio siempre que se logre una capacidad de aglutinación suficiente. Sin embargo, se prefiere que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprenda al menos un agente de aglutinación en una cantidad entre 2.5 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, y preferentemente entre 5 y 17 % en peso. Por ejemplo, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende al menos un agente de aglutinación en una cantidad entre 12 y 16 % en peso, basado en el

peso seco total de la composición.

Un requerimiento específico de la presente invención es que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprenda al menos una sal de un catión divalente o trivalente en una cantidad entre 1 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

La expresión “al menos una” sal de un catión divalente o trivalente significa que una o más sales de un catión divalente o trivalente pueden estar presentes en la composición acuosa que contiene carbonato de calcio.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, solamente una sal del catión divalente o trivalente está presente en la suspensión acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio. De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, una mezcla de al menos dos sales de un catión divalente o trivalente están presentes en la suspensión acuosa que comprende el material que contiene carbonato de calcio.

El término “sal de un catión divalente” en el significado de la presente invención se refiere a un catión que tiene una valencia de dos, por ejemplo un catión metálico que tiene dos valencias.

El término “sal de un catión trivalente” en el significado de la presente invención se refiere a un catión que tiene una valencia de tres, por ejemplo un catión metálico que tiene tres valencias.

Por ejemplo, al menos una sal de un catión divalente o trivalente es seleccionado de una sal de cloruro de un catión divalente o trivalente, una sal de bromuro de un catión divalente o trivalente, una sal de sulfato de un catión divalente o trivalente y mezclas de las mismas.

En una modalidad preferida de la presente invención, al menos una sal de un catión divalente o trivalente es una sal de cloruro de un catión divalente o trivalente. Se prefiere que al menos una sal de un catión divalente o trivalente sea una sal de cloruro de un catión divalente o trivalente seleccionado del grupo que comprende cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de estroncio, cloruro de zinc, cloruro de manganeso y mezclas de los mismos. Se prefiere que al menos una sal de un catión divalente o trivalente sea el cloruro de calcio.

En una modalidad preferida de la presente invención, al menos una sal de un catión divalente o trivalente es agregada a la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de tal modo que la composición comprenda al menos una sal de un catión divalente o trivalente en una cantidad entre 1 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal sea disuelta dentro de la composición.

El término “disuelto” en el significado de la presente invención se refiere a sistemas en los cuales ningunas partículas sólidas discretas de al menos una sal de un catión divalente o trivalente son observadas en el solvente. La cantidad de la sal disuelta de un catión divalente o trivalente dentro de la composición puede ser determinada por el siguiente método:

1. Tomar una primera muestra de la composición, filtrar la muestra para extraer al menos algo de la fase acuosa, y medir de una manera bien conocida, por ejemplo por cromatografía iónica, el contenido de los iones de la sal de los cationes divalentes o trivalentes de la fase acuosa;

2. Tomar una segunda muestra de la misma composición, diluir la segunda muestra en un factor de dos, basado en el peso del agua en la composición, con el agua desionizada, filtrar la muestra para extraer al menos algo de la fase acuosa, luego medir el contenido de los iones de la sal de los cationes divalentes o trivalentes por el mismo método que anteriormente para la primera muestra, multiplicar este resultado por un factor de dos, y comparar este resultado con el resultado de la primera muestra.

Cuando el resultado de la primera muestra está dentro del 95 % del resultado de la segunda muestra; esto significa que la totalidad de la sal es disuelta de acuerdo con la definición de la presente solicitud.

Se prefiere que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprenda al menos una sal de un catión divalente o trivalente en una cantidad de entre 3 y 17 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, más preferentemente entre 5 y 15 % en peso y aún más preferentemente entre 6 y 13 % en peso basado en el peso seco total de la composición, y por esto al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal sea

disuelta dentro de la composición. Por ejemplo, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende al menos una sal de un catión divalente o trivalente en una cantidad desde 7 y 12 % en peso, basado en el peso seco total de la composición y por esto al menos 95 % en peso de la cantidad de la sal es disuelta dentro de la composición.

Opcionalmente, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende aditivos adicionales.

En una modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende homopolímeros catiónicos basados en unidades monoméricas, tales como las sales de dialil dialquil amonio o polietileno iminas.

En una modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, comprende un agente de dispersión adicional, por ejemplo un poliacrilato. En otra modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, está libre de agentes de dispersión adicionales, por ejemplo el poliacrilato.

La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, puede tener un contenido de sólidos desde 10 hasta 70 % en peso, preferentemente desde 20 hasta 65 % en peso, más preferentemente desde 25 hasta 60 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, puede tener un pH desde > 6.5 hasta 11, preferentemente desde 7.5 y 10.7, y más preferentemente desde 8.5 hasta 10.3.

La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención, caracteriza especialmente una viscosidad de Brookfield ventajosa comparado con las composiciones descritas en el arte previo.

Por consiguiente se requiere que la viscosidad de Brookfield de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, esté abajo de 2,500 mPa·s a 25 °C. En una modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, tiene una viscosidad de Brookfield desde 50 hasta 2500 mPa·s a 25 °C, preferentemente desde 25 hasta 2000

mPa·s a 25 °C, más preferentemente desde 25 hasta 1500 mPa·s a 25 °C, y aún más preferentemente desde 150 hasta 2000 mPa·s a 25 °C.

De acuerdo con la presente invención la viscosidad de Brookfield es medida después de 1 minuto de agitación por el uso de un viscosímetro de Brookfield® modelo RVT a una temperatura de aproximadamente 25 °C, y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo No. 1 a 5 del disco apropiado.

Preferentemente, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, está en la forma de una suspensión.

Una “suspensión” o “pasta aguada” en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales y usualmente contiene grandes cantidades de sólidos, y, por consiguiente, es más viscoso y puede ser de una densidad más elevada que el líquido a partir del cual el mismo es formado.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, no contiene un aditivo que tiene una carga específica de más de -700 C/g a pH 8, por ejemplo de más de -500 C/g a pH 8.

Una ventaja adicional de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención, radica en el hecho de que las propiedades ópticas tales como la densidad óptica y el moteado de un producto de papel tratado con la composición de la invención, son mantenidas.

En vista de las propiedades ventajosas de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, especialmente las propiedades mecánicas excepcionales expresadas por una viscosidad de Brookfield abajo de 2500 mPa·s a 25 °C, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención, es adecuada en una variedad amplia de aplicaciones.

En vista de los resultados muy buenos con respecto a las propiedades mecánicas y ópticas del carbonato de calcio acuoso como se definieron anteriormente, un aspecto adicional de la presente invención es el uso de la composición en aplicaciones del papel, del plástico, de las pinturas, y/o de

agricultura. En una modalidad preferida de la presente invención, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, es utilizada como un soporte para la impresión digital por chorro de tinta, la impresión flexográfica, el rotograbado y/o la impresión por transferencia, preferentemente para la impresión digital por chorro de tinta.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, puede ser utilizada como el rellenedor en el papel.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

- a) proveer agua,
- b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,
- c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,
- d) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,
- e) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente, en una cantidad de entre 1 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal es disuelta dentro de la composición
- f) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con el agua de la etapa a),
- g) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) antes y/o durante y/o después de la etapa f),
- h) opcionalmente poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un agente de aglutinación de la etapa d) antes y/o durante y/o después de la etapa f) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa g), e

i) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos una sal del catión divalente o trivalente de la etapa e) antes o después de la etapa g), preferentemente después de la etapa g).

La puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con el agua de la etapa a) de acuerdo con el método de la etapa f) y/o la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) de acuerdo con la etapa g) del método y/o la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un agente de aglutinación de la etapa d) de acuerdo con la etapa h) del método y/o la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa e) de acuerdo con la etapa i) del método puede ser efectuada por cualquier medio convencional conocido por la persona experta. Preferentemente, la puesta en contacto se puede llevar a cabo bajo las condiciones del mezclado y/o la homogeneización y/o de división de las partículas. La persona experta adaptará estas condiciones del mezclado y/o la homogeneización y/o de división de las partículas tales como la velocidad del mezclado, la división, y la temperatura de acuerdo con su equipo de proceso.

Por ejemplo, el mezclado y la homogeneización se pueden llevar a cabo por medio de un mezclador de arado. Los mezcladores de arado funcionan por el principio de un lecho fluidizado producido mecánicamente. Las navajas del arado giran cercanas a la pared interna de un tambor cilíndrico horizontal y transportan los componentes de la mezcla fuera del lecho del producto y hacia el espacio de mezclado abierto. El lecho fluidizado producido mecánicamente asegura el mezclado intenso de lotes aún más grandes en un período de tiempo breve. Los trituradores y/o distribuidores son utilizados para dispersar los grumos en una operación seca. El equipo que puede ser utilizado en el proceso de la invención está disponible, por ejemplo, de Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH, Alemania.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la etapa f)

del método y/o la etapa g) del método y/o la etapa h) del método y/o la etapa i) del método, es/son llevadas a cabo por el uso del mezclador de arado.

De acuerdo con una modalidad ejemplar, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) contiene un carbonato de calcio molido que es obtenido por la molienda en húmedo de un material que contiene carbonato de calcio y la etapa f) del método y/o la etapa g) del método y/o la etapa h) del método y/o la etapa i) del método se llevan a cabo antes y/o durante y/o después de la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio. En una modalidad preferida de la presente invención, la etapa f) del método y/o la etapa g) del método y/o la etapa h) del método y/o la etapa i) del método es/son llevadas a cabo después de la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio.

Preferentemente, la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio es efectuada en la presencia de un agente dispersante o adyuvante de la molienda en la suspensión.

Una variante del método de acuerdo con la invención está caracterizada porque la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio es efectuada en la ausencia de cualquier dispersante o cualquier agente adyuvante de la molienda en la suspensión.

El proceso también está caracterizado porque si un dispersante (diferente de al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente) está presente en un % en peso con relación al material que contiene carbonato de calcio seco total que varía desde 0.001 % en peso hasta 5 % en peso, preferentemente desde 0.001 % en peso hasta 2 % en peso, y aún más preferentemente desde 0.05 % en peso hasta 1 % en peso, por ejemplo 0.50 % en peso, y puede ser agregado antes y/o durante y/o después de la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio.

Los dispersantes convencionales conocidos por la persona experta pueden ser utilizados. Un dispersante preferido es una sal del ácido poliacrílico.

La etapa f) del método y/o la etapa g) del método y/o la etapa h) del método y/o la etapa i) del método puede ser llevada a cabo a temperatura

ambiente, es decir a 20 °C, o a otras temperaturas.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la etapa f) del método y/o la etapa g) del método y/o la etapa h) del método y/o la etapa i) del método se llevan a cabo durante al menos 1 s, preferentemente durante al menos 1 minuto, por ejemplo durante al menos 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas, o 10 horas.

En una modalidad preferida de la presente invención, la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) de acuerdo con la etapa g) del método se lleva a cabo después de la etapa f) del método.

En otra modalidad preferida de la presente invención, la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un agente de aglutinación de la etapa d) de acuerdo con la etapa h) del método se lleva a cabo después de la etapa f) del método y/o después de la etapa g) del método.

En una modalidad preferida de la presente invención, la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa e) de acuerdo con la etapa h) del método se lleva a cabo después de la etapa g) del método.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) se pone en contacto con los aditivos adicionales conocidos por la persona experta. Por ejemplo, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) se pone en contacto adicionalmente con al menos un adyuvante de la fijación semejante a los homopolímeros catiónicos basados en las unidades monoméricas de las sales de dialil dialquil amonio o polietileno iminas.

Preferentemente, la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un aditivo adicional se lleva a cabo antes y/o durante y/o después de la etapa f) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa g) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa h) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa i). Preferentemente, la puesta en contacto del

material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un aditivo adicional se lleva a cabo antes de la etapa i).

La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, obtenida, tiene una viscosidad de Brookfield abajo de 2500 mPa·s a 25 °C. Preferentemente, la viscosidad de Brookfield de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, es desde 50 hasta 2500 mPa·s a 25 °C, preferentemente desde 25 hasta 2000 mPa·s a 25 °C, más desde 25 hasta 1500 mPa·s a 25 °C y aún más preferentemente desde 150 hasta 2000 mPa·s a 25 °C.

De manera adicional o alternativa, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, obtenida, tiene un contenido de sólidos desde 10 hasta 70 % en peso, preferentemente desde 20 hasta 65 % en peso, más preferentemente desde 25 hasta 60 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, obtenida de acuerdo con el método de la invención descrito anteriormente, puede ser secada por cualquier método conocido adecuado en el arte. La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, puede ser secada, por ejemplo, térmicamente, por ejemplo por medio de un secador por rociado o por microondas o en un horno, o mecánicamente, por ejemplo por filtración, o reduciendo el contenido de agua.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

- a) proveer agua,
- b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,
- c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,
- d) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,
- e) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente,

en una cantidad de entre 1 y 20 % en peso, basado en el peso seco total de la composición, por lo cual al menos 95 % en peso de la cantidad total de la sal está disuelta dentro de la composición,

f) combinar el agua de la etapa a), el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) y al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) en cualquier orden para formar una suspensión,

g) dispersar y/o moler la suspensión obtenida en la etapa f),

h) opcionalmente poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio obtenida en la etapa g) con al menos un agente de aglutinación de la etapa d),

i) poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio obtenida en la etapa g) con al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa e) después de la etapa g) o poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio de la etapa h) con al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa e) después de la etapa h).

La combinación del agua de la etapa a), el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) y al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) de acuerdo con la etapa f) del método puede ser efectuada por cualquier medio convencional conocido por la persona experta. Preferentemente, la combinación puede ser llevada a cabo bajo condiciones de mezclado y/u homogeneización y/o división de partículas. La persona experta adaptará estas condiciones de mezclado y/u homogeneización y/o división de partículas tales como la velocidad de mezclado, la división, y la temperatura de acuerdo con su equipo de proceso.

Por ejemplo, el mezclado y la homogeneización se puede llevar a cabo por medio de un mezclador de arado como ya se describió por ejemplo anteriormente.

De acuerdo con una modalidad ejemplar de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) contiene un carbonato de calcio molido el cual es obtenido por la molienda en húmedo de un material que

contiene carbonato de calcio y la etapa f) del método se lleva a cabo antes y/o durante y/o después de la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio. Preferentemente, la etapa f) del método se lleva a cabo antes y/o después de la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio.

Preferentemente, la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio se efectúa en la presencia de un dispersante o un agente adyuvante de la molienda en la suspensión.

Una variante del método de acuerdo con la invención está caracterizada porque la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio es efectuada en la ausencia de cualquier dispersante o cualquier agente adyuvante de la molienda en la suspensión.

El proceso también está caracterizado porque si un dispersante está presente en un % en peso con relación al material que contiene carbonato de calcio seco total que varía desde 0.001 % en peso hasta 5 % en peso, preferentemente desde 0.001 % en peso hasta 2 % en peso, y aún más preferentemente desde 0.05 % en peso hasta 1 % en peso, por ejemplo 0.50 % en peso, y puede ser agregado antes y/o durante y/o después de la molienda en húmedo del material que contiene carbonato de calcio.

Se pueden utilizar los dispersantes convencionales conocidos por la persona experta. Un dispersante preferido es una sal de ácido poliacrílico.

De acuerdo con el método de la invención para la producción de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, la suspensión formada en la etapa f) por la combinación del agua de la etapa a), el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) y al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) es dispersado y/o molido de acuerdo con la etapa g) del método.

Preferentemente, la etapa g) del método se lleva a cabo en un dispositivo de molienda, preferentemente en un molino de bolas, preferentemente en combinación con un dispositivo de ciclón que recicla los aglomerados y/o los agregados formados durante la etapa g) del método de regreso a la entrada del

dispositivo de molienda. Un dispositivo de ciclón hace posible la separación del material particulado tales como las partículas, los aglomerados o los agregados, en fracciones de un material particulado más pequeño y más grande basado en la gravedad.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el material particulado contenido en la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, es dividido en partículas más pequeñas de acuerdo con la etapa g) del método. El término “división” como se utiliza en la presente invención significa que las partículas son divididas en partículas más pequeñas. Esto se puede hacer por molienda, por ejemplo utilizando un molino de bolas, un molino de martillos, un molino de barras, un molino vibrador, un triturador de rodillos, un molino centrífugo de impactos, un molino vertical de perlas, un molino de trituración, un molino de pernos, un molino de martillos, un pulverizador, una trituradora, un desaglomerador, un cortador de cuchillas. Sin embargo, cualquier otro dispositivo que sea capaz de dividir el material contenido en la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, en partículas más pequeñas, puede ser utilizado.

La puesta en contacto de la suspensión de carbonato de calcio de la etapa g) con al menos un agente de unión de la etapa d) de acuerdo con la etapa h) del método opcional y/o la puesta en contacto de la suspensión de carbonato de calcio de la etapa h) con al menos una sal del catión divalente o trivalente de la etapa e) de acuerdo con la etapa i) del método, puede ser efectuada por cualesquiera medios convencionales conocidos por la persona experta. Preferentemente, la puesta en contacto puede ser llevada a cabo bajo condiciones de mezclado y/u homogeneización y/o división de partículas. La persona experta adaptará estas condiciones de mezclado y/u homogeneización y/o división de partículas tales como la velocidad de mezclado, la división, y la temperatura de acuerdo con su equipo de proceso.

Por ejemplo, el mezclado y homogeneización se pueden llevar a cabo por medio de un mezclador de arado como ya se describió por ejemplo anteriormente.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la etapa f)

del método y/o la etapa h) del método y/o la etapa i) del método es/son llevadas a cabo por el uso de un mezclador de arado.

La etapa f) del método y/o la etapa g) del método y/o la etapa h) del método opcional y/o la etapa i) del método se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir a 20 °C, o a otras temperaturas.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, la etapa f) del método y/o la etapa g) del método y/o la etapa h) del método opcional y/o la etapa i) del método se lleva a cabo durante al menos 1 s, preferentemente durante al menos 1 min, por ejemplo durante al menos 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 6 horas, 8 horas, o 10 horas.

Si la etapa h) del método opcional se lleva a cabo, es un requerimiento de la presente invención que la puesta en contacto de la suspensión del carbonato de calcio obtenida en la etapa g) con al menos un agente de aglutinación de la etapa d) de acuerdo con la etapa h) del método se lleva a cabo antes de la puesta en contacto de la suspensión con al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa e) de acuerdo con la etapa i) del método. En consecuencia, la etapa i) del método se lleva a cabo después de la etapa h) del método.

En el caso de que la etapa h) opcional no sea llevada a cabo, la suspensión de carbonato de calcio obtenida en la etapa g) se pone en contacto con al menos una sal del catión divalente o trivalente de la etapa e) después de la etapa g).

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) se pone en contacto con los aditivos adicionales conocidos por la persona experta en el arte. Por ejemplo, el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) se pone en contacto adicionalmente con al menos un adyuvante de fijación semejante a los homopolímeros catiónicos basados en unidades monoméricas de las sales de dialil dialquil amonio o polietileno iminas.

Preferentemente, la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un aditivo adicional se lleva a

cabo antes y/o durante y/o después de la etapa f) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa g) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa h) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa i). Preferentemente, la puesta en contacto del material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un aditivo adicional se lleva a cabo antes de la etapa i).

La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, obtenida, tiene una viscosidad de Brookfield abajo de 2500 mPa·s a 25 °C. Preferentemente, la viscosidad de Brookfield de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, es desde 50 hasta 2500 mPa·s a 25 °C, preferentemente desde 25 hasta 2000 mPa·s a 25 °C, más preferentemente desde 25 hasta 1500 mPa·s a 25 °C, y aún más preferentemente desde 150 hasta 2000 mPa·s a 25 °C.

De manera adicional o alternativa, la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, obtenida, tiene un contenido de sólidos desde 10 hasta 70 % en peso, preferentemente desde 20 hasta 65 % en peso, más preferentemente desde 25 hasta 60 % en peso, basado en el peso seco total de la composición.

La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, obtenida de acuerdo con el método de la invención descrito anteriormente puede ser secada con cualquier método adecuado conocido en el arte. La composición acuosa que contiene carbonato de calcio, puede ser secada, por ejemplo, térmicamente, por ejemplo por medio de un secador por rociado o por microondas o en un horno, o mecánicamente, por ejemplo por filtración, o reduciendo el contenido de agua.

De acuerdo con una variante de los métodos mencionados anteriormente, se proporciona un método de producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

- a) proveer agua,
- b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,
- c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,

- d) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente, en una cantidad de entre 10 hasta 50 % en peso, basado en el peso seco total de al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa c),
- e) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,
- f) combinar al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa c) y al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa d),
- g) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con el agua de la etapa a),
- h) poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa f) antes y/o durante y/o después de la etapa g),
- i) opcionalmente poner en contacto el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) con al menos un agente de aglutinación de la etapa e) antes y/o durante y/o después de la etapa g) y/o antes y/o durante y/o después de la etapa h).

De acuerdo con otra variante de los métodos mencionados anteriormente, se proporciona un método de producción de una composición acuosa que contiene carbonato de calcio, que comprende las etapas de:

- a) proveer agua,
- b) proveer un material que contiene carbonato de calcio,
- c) proveer al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente que tiene una carga específica de -5 hasta -500 C/g a pH 8,
- d) proveer al menos una sal de un catión divalente o trivalente, en una cantidad de entre 10 hasta 50 % en peso, basado en el peso seco total de al menos un polímero en forma de peine cargado aniómicamente de la etapa c),
- e) opcionalmente proveer al menos un agente de aglutinación en una cantidad de al menos 2.5 % en peso, basado en el peso seco total de la composición,

f) combinar al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa c) y al menos una sal de un catión divalente o trivalente de la etapa d),

g) combinar el agua de la etapa a), el material que contiene carbonato de calcio de la etapa b) y al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente de la etapa f) en cualquier orden para formar una suspensión,

h) dispersar y/o moler la suspensión obtenida en la etapa g),

i) opcionalmente poner en contacto la suspensión de carbonato de calcio obtenida en la etapa h) con al menos un agente de aglutinación de la etapa e).

El alcance e interés de la invención será mejor entendido con base en los siguientes ejemplos los cuales están propuestos para ilustrar ciertas modalidades de la invención y no son limitativos.

Breve Descripción de las Figuras

La figura 1 muestra la densidad óptica de la tinta negra de un producto de papel recubierto preparado a partir de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención.

La figura 2 muestra la densidad óptica del color (CMY) de un producto de papel recubierto preparado a partir de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención.

La figura 3 muestra el moteado para una tinta negra de un producto de papel recubierto preparado a partir de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención.

La figura 4 muestra el moteado para una tinta a color (azul) de un producto de papel recubierto preparado a partir de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención.

Descripción Detallada de la Invención

Ejemplos

1. Métodos de medición

Medición del pH

El pH es medido a 25 °C utilizando un medidor del pH Seven Easy de Mettler Toledo y un electrodo para el pH Expert Pro InLab® de Mettler Toledo. Una calibración de tres puntos (de acuerdo con el método de segmentos) del instrumento se hace primero utilizando las soluciones amortiguadoras disponibles comercialmente que tienen valores de pH de 4, 7 y 10 a 20 °C (de Aldrich). Los valores de pH reportados son valores de punto final detectados por el instrumento (el punto final es cuando la señal medida difiere en menos del 0.1 mV del promedio durante por una duración de 6 segundos).

Viscosidad de Brookfield

La viscosidad de Brookfield se mide después de 1 minuto de agitación por el uso de un viscosímetro de Brookfield® modelo RVT a una temperatura de 25 °C, y una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo del No. 1 a 5 del disco apropiado.

Distribución del tamaño de partícula (% de masa de las partículas con un diámetro $< X$) y diámetro de grano promedio en peso (d_{50}) del material particulado

El diámetro del grano promedio en peso y la distribución de la masa del diámetro promedio de un material particulado se determinaron por medio del método de sedimentación, es decir un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. Se hizo la medición con un aparato Sedigraph™ 5120.

El método y el instrumento ya son conocidos por la persona experta y son utilizados comúnmente para determinar el tamaño de grano de los rellenos y pigmentos. La medición se lleva a cabo en una solución acuosa de 0.1 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas utilizando un agitador de alta velocidad y ultrasonido.

Sólidos en peso (% en peso) de un material en suspensión

Los sólidos en peso se determinaron dividiendo el peso del material sólido entre el peso total de la suspensión acuosa. El contenido de sólidos en peso se determinó a 160 °C utilizando un Analizador de la Humedad MJ 33, de Mettler Toledo.

Medición de la superficie específica (BET)

El área superficial específica (en m^2/g) del rellenedor mineral se determinó utilizando el método BET, el cual es bien conocido por el experto en el arte (ISO 9277:1995). El área superficial total (en m^2) del rellenedor mineral fue obtenida entonces por la multiplicación del área superficial específica y la masa (en g) del rellenedor mineral. El método y el instrumento ya son conocidos por el experto en el arte y son utilizados comúnmente para determinar la superficie específica de los rellenedores y los pigmentos.

Carga específica (C/g)

La demanda del polímero catiónico que es necesaria para lograr un valor de la carga de cero se midió utilizando el triturador DL 77 de Mettler y el detector PCD-02 de Mütec por medio del método de titulación catiónica. El reactivo catiónico fue N/200 (0.005 N) metil glicol quitosana (quitosana), y el reactivo aniónico fue N/400 (0.0025 N) K-polivinil-sulfato (KPVS), ambos vendidos por WAKO Chemicals GmbH.

Si es necesario, la muestra fue ajustada a pH 8.0 +/- 0.1 con NaOH (0.1 M) previo a la medición.

Puesto que la experiencia mostró que la primera titulación no es correcta, se prepararon primero 10 ml de agua en el detector seguido por la adición de 0.5 ml de KPVS. Después de esto, la titulación con quitosana se hizo hasta su regreso brevemente después del punto de equivalencia. Subsiguientemente, se iniciaron las mediciones. Se utilizaron entre 0.5 y 2.0 ml del reactivo 0.005 molar durante la titulación para obtener valores reproducibles.

Para evitar la sedimentación rápida, la muestra fue extraída bajo agitación, por medio de una jeringa tarada. El contenido de la jeringa se enjuagó entonces en el recipiente de la muestra por medio de agua destilada. Después de esto, el detector se llenó con agua destilada hasta el borde inferior y el pistón fue insertado cuidadosamente. Subsiguientemente, la solución de titulación catiónica fue colocada sobre el memotitulador y la parte superior de la bureta se fijó al detector asegurando que el mismo no llegue a estar en contacto con el detector o el líquido. Después de cada titulación, el desarrollo de la titulación fue verificado

con la ayuda de la curva de titulación.

Cálculo de la carga electroquímica:

$$\text{Carga } [\mu\text{Val/g}] = \frac{V \cdot c \cdot z \cdot t}{E \cdot F} \cdot K$$

en donde K = + 1000

V: Consumo de quitosana [ml]

c: Concentración de quitosana [mol/l]

t: Factor de titulación de quitosana

E: Cantidad en peso [g]

F: Fracción en masa de los sólidos [g/g]

z: Valencia (número de equivalencia)

El valor de la carga obtenido de $\mu\text{Val/g}$ fue convertido en C/g por la multiplicación con la constante de Faraday como sigue:

$$[\text{C/g}] = [\mu\text{Val/g}] \cdot 0.096485$$

Viscosidad intrínseca

La viscosidad intrínseca fue determinada por el sistema Schott AVS 350. Las muestras fueron disueltas en una solución de NaCl al 6 % en peso, acuosa, ajustada a pH 10 utilizando NaOH. Las mediciones se efectuaron a 25 °C con un capilar tipo 0a y corregido utilizando la corrección de Hagenbach.

Peso molecular promedio (Mw)

El peso molecular promedio fue determinado por cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) también referida como “cromatografía de permeación de gel” (GPC, por sus siglas en inglés). Un dispositivo para cromatografía líquida de WATERS™ equipado con dos detectores fue utilizado. El primer detector combinó la dispersión dinámica de la luz a un ángulo de 90° y la medición de la viscosidad con un viscosímetro VISCOTEK™ MALVERN™ y el segundo detector fue un detector de la concentración refractométrica de WATERS™. El aparato de cromatografía líquida fue equipado con una bomba isocrática (WATER 515), un horno y columnas de exclusión de tamaño. Las columnas fueron una precolumna de GUARD COLUMN ULTRAHYDROGEL WATERS™ con una longitud de 6 cm y

un diámetro interno de 40 mm, una columna ULTRAHYDROGEL WATERS™ con una longitud de 30 cm y un diámetro interno de 7.8 mm, y una columna ULTRAHYDROGEL 120 Å WATERS™ con una longitud de 30 cm y un diámetro interno de 7.8 mm. El sistema de detección consistió de un detector refractométrico RI WATERS™ 410 y de un detector 270 DUAL DETECTOR MALVERN™ para la viscosimetría y la dispersión de la luz a un ángulo de 90°.

El horno fue calentado a 55 °C y el refractómetro fue calentado a 45 °C. El flujo de la bomba isocrática fue fijado a 0.8 ml/min y el eluyente líquido fue una fase acuosa que contiene 1 % de KNO₃.

El aparato de cromatografía fue calibrado por un estándar único de PEO 19k PolyCAL™ MALVERN™.

El peso molecular promedio fue medido diluyendo la solución de polimerización hasta 0.9 % en peso seco con el eluyente de SEC (solución de KNO₃ al 1 %), y después de esto la filtración de la solución a través de 0.2 µm. Se inyectan 100 µl de la solución filtrada en el aparato de cromatografía.

Moteado

El moteado fue determinado utilizando una solución del software PaPEye con el procedimiento de prueba interno desarrollado por Omya AG.

Densidad Óptica

La densidad óptica es una dimensión para el espesor de la capa de color arriba del sustrato. Los valores de la densidad óptica son calculados con base en la medición espectral, por lo tanto pueden ocurrir ligeras diferencias para la medición con un densitómetro. Se hace el cálculo de acuerdo con la Norma 16536-2 de DIN.

Resistencia superficial y resistencia al roce

La resistencia superficial y la resistencia al roce contra el papel negro fueron determinadas utilizando un probador Quartant-rub de acuerdo con el siguiente método: el papel recubierto es aplicado contra un papel para dibujo "Folia" entintado con color negro de Max Bringmann KG (Alemania) bajo un peso de 600 g y un papel recubierto es girado contra el papel negro.

2. Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a la adición de diferentes polímeros en forma de peine cargados aniónicamente a un carbonato de calcio disponible comercialmente el cual es dispersado por un poliacrilato de sodio que permite lograr la compatibilidad con una sal de un catión divalente o trivalente.

Esto es logrado por el mezclado del agua con la suspensión del carbonato de calcio disponible comercialmente Omyajet® 5020 de Omya de tal modo que la suspensión obtenida tenga un contenido de carbonato de calcio de aproximadamente 50 % en peso, basado en el peso total de la suspensión.

El producto comercial Omyajet® 5020 se refiere a una suspensión acuosa que comprende el carbonato de calcio el cual es dispersado aniónicamente.

Prueba 1

Esta prueba corresponde a una referencia.

A 100 partes en peso del carbonato de calcio (d/d), basado en el peso seco total del carbonato de calcio en la suspensión, se agregan directamente 10 partes en peso del cloruro de calcio (d/d), basado en el peso seco total del carbonato de calcio en la suspensión, con agitación moderada.

La suspensión obtenida muestra un incremento severo en la viscosidad de Brookfield hasta un valor de aproximadamente 7 000 mPa·s a 25 °C y 100 rpm.

Una suspensión que tiene tal viscosidad no es adecuada para todas las etapas de manejo adicionales o para el almacenamiento de la suspensión.

Para las siguientes pruebas 2 a 12, un polímero en forma de peine cargado aniónicamente es agregado primero a la suspensión de carbonato de calcio seguido por 10 partes en peso de cloruro de calcio (d/d), basado en el peso seco total del carbonato de calcio en la suspensión. Para cada prueba, 3 muestras de prueba fueron preparadas, que corresponden a 3 diferentes dosificaciones del polímero en forma de peine cargado aniónicamente, es decir el polímero en forma de peine cargado aniónicamente fue agregado en una cantidad de 0.8 % en peso, 1 % en peso y 1.5 % en peso, basado en el peso seco total del carbonato de

calcio, respectivamente.

Prueba 2

Esta prueba representa el arte previo.

Se utilizó un aditivo polimérico que representa un homopolímero de ácido acrílico totalmente neutralizado con iones de sodio y que tiene un peso molecular promedio M_w de aproximadamente 500 g/mol.

La carga específica de este homopolímero del ácido acrílico es de – 931 C/g medida a pH 8.

Debido al desarrollo de un material aglomerado en la suspensión, la medición de la viscosidad de Brookfield fue imposible para la suspensión obtenida.

Prueba 3

Esta prueba representa el arte previo.

Un aditivo polimérico fue utilizado, que representa un homopolímero de ácido acrílico del cual 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio y que tienen un peso molecular promedio M_w de aproximadamente 6 500 g/mol.

La carga específica de este homopolímero de ácido acrílico es de – 931 C/g medido a pH 8.

La medición de la viscosidad de Brookfield fue imposible para la suspensión obtenida.

Prueba 4

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

- a) 12.8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico,
- b) 87.2 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 45 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son

neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Prueba 5

Esta prueba representa la invención.

0 El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

a) 12.8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico,

b) 87.2 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 130 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Prueba 6

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

a) 7.4 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico,

b) 92.6 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 130 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Prueba 7

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

a) 2.9 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico, 19.8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico

b) 77.3 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 39 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Prueba 8

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

a) 12.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico,

b) 87.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 74 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -117 C/g medida a pH 6.9 y -125 C/g medida a pH 8.

Prueba 9

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

- a) 6 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico, 1.8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico
- b) 92.2 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es un grupo metilo, $\beta = 0$, $\alpha = 113$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 32 500 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Prueba 10

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

- a) 6 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico, 1.8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico
- b) 92.2 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es un grupo metilo, $\beta = 0$, $\alpha = 113$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 5 000 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Prueba 11

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un

copolímero que comprende

a) 8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico, 2.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico,

b) 89.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es un grupo metilo, $\beta = 0$, $\alpha = 113$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 1 800 000 g/mol y aproximadamente 50 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio, los otros permanecen ácidos.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Prueba 12

Esta prueba representa la invención.

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

a) 8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico, 2.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico,

b) 89.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es un grupo metilo, $\beta = 0$, $\alpha = 113$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 3 000 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio, los otros permanecen ácidos.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

Resultados

Para las pruebas 4 a 12, se obtienen suspensiones sin el desarrollo de aglomeraciones (que difieren de la referencia) y la viscosidad de Brookfield de la suspensión se determina a 25 °C y 100 rpm; estas mediciones se llevan a cabo

sobre cada una de las dosificaciones del polímero en forma de peine cargado aniónicamente. Estos resultados son agrupados en la Tabla 1.

Prueba	REFErencia INvención	dosificación (% peso) *			
		0	0.8	1	1.5
1	REF	7000	–	–	–
4	IN	–	1140	760	645
5	IN	–	1800	1230	1150
6	IN	–	2820	2880	1480
7	IN	–	1375	1090	825
8	IN	–	2010	1765	1980
9	IN	–	1220	810	650
10	IN	–	2290	1200	1065
11	IN	–	2960	2040	1370
12	IN	–	3290	2100	1275

*dosificación (% en peso): se refiere al % en peso del polímero en forma de peine cargado aniónicamente basado en el peso seco total del carbonato de calcio.

De los resultados obtenidos se puede deducir que solamente los Ejemplos de la invención que comprenden al menos un polímero en forma de peine cargado aniónicamente reducen ventajosamente la viscosidad de la suspensión que comprende una sal de un catión divalente o trivalente. Estas suspensiones, las cuales también son estables y susceptibles a manipulación, permiten la preparación de composiciones de recubrimiento para su uso en aplicaciones de impresión digital por chorro de tinta.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la adición de diferentes polímeros en forma de peine cargados aniónicamente a un carbonato de calcio disponible comercialmente el cual es dispersado por un poliacrilato de sodio que permite lograr la compatibilidad con una sal de un catión divalente o trivalente.

Esto es logrado por los métodos bien conocidos por la persona experta, por la dispersión del carbonato de calcio Hydrocarb® 90 disponible comercialmente de Omya en la presencia de un agente de dispersión en agua de

tal modo que la suspensión acuosa obtenida tenga un contenido de carbonato de calcio de aproximadamente 60 % en peso de carbonato de calcio, basado en el peso total de la suspensión.

El agente de dispersión representa un homopolímero de ácido acrílico totalmente neutralizado con iones de sodio y que tienen un peso molecular promedio M_w de aproximadamente 6 500 g/mol.

Prueba 13

Esta prueba representa una referencia.

A 100 partes en peso del carbonato de calcio (d/d), basado en el peso seco total del carbonato de calcio en la suspensión, 10 partes en peso del cloruro de calcio (d/d), basado en el peso seco total del carbonato de calcio en la suspensión, son agregadas directamente con agitación moderada.

La suspensión obtenida muestra un severo incremento en la viscosidad de Brookfield hasta un valor de aproximadamente 2 230 mPa·s a 25 °C y 100 rpm.

Para las siguientes pruebas 14 y 15, un aditivo polimérico o un polímero en forma de peine cargado aniónicamente es agregado primero a la suspensión de carbonato de calcio seguido por 10 partes en peso del cloruro de calcio (d/d), basado en el peso seco total del carbonato de calcio en la suspensión.

Prueba 14

Esta prueba representa el arte previo.

0.8 % en peso basado en la cantidad total del carbonato de calcio, de un aditivo polimérico es utilizado, que representa un homopolímero de ácido acrílico del cual 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio y que tiene un peso molecular promedio M_w de aproximadamente 6 500 g/mol.

La viscosidad de Brookfield de la suspensión obtenida medida a 25 °C y 100 rpm se incrementó severamente comparado con la viscosidad de la referencia hasta un valor de aproximadamente 4 260 mPa·s. Esto demuestra claramente la ineficiencia del aditivo polimérico probado.

Prueba 15

Esta prueba representa la invención.

0.8 % en peso, basado en la cantidad total del carbonato de calcio, de un polímero en forma de peine cargado aniónicamente que es un copolímero que comprende

a) 12.8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico,

b) 87.2 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 45 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

La viscosidad de Brookfield a 25 °C y 100 rpm de la suspensión es reducida claramente en comparación con la viscosidad medida para la referencia hasta un valor de aproximadamente 450 mPa·s. Esto demuestra claramente la compatibilidad del polímero en forma de peine cargado aniónicamente probado con una suspensión acuosa que comprende un carbonato de calcio dispersado aniónicamente por la adición de una sal de un catión divalente o trivalente.

Esta suspensión de la invención puede ser utilizada ventajosamente de manera directa como una composición de recubrimiento para su uso en aplicaciones de impresión digital por chorro de tinta.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra el desarrollo de la calidad de impresión, por ejemplo la densidad óptica y el moteado, de la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, utilizada como la formulación del color de recubrimiento por la adición de una sal divalente o trivalente.

1. Materiales

Polímero en forma de peine A (de la Invención)

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

- a) 12.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico,
- b) 87.5 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 74 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -117 C/g medida a pH 8.

La viscosidad intrínseca es de 24 ml/g.

Polímero en forma de peine B (de la Invención)

El polímero en forma de peine cargado aniónicamente es un copolímero que comprende

- a) 2.9 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido acrílico, 19.8 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de ácido metacrílico,
- b) 77.3 % en peso, basado en la cantidad total de los monómeros, de un monómero de la Fórmula (II) en el cual R es un grupo funcional de metacrilato, R' es hidrógeno, $\beta = 48$, $\alpha = 16$.

El peso molecular promedio M_w es de aproximadamente 39 000 g/mol y aproximadamente 100 % de los grupos de ácido carboxílico son neutralizados con iones de sodio.

La carga específica del polímero en forma de peine cargado aniónicamente es de -500 C/g medida a pH 8.

La viscosidad intrínseca es de 22 ml/g.

Carbonato de Calcio A:

Un material que contiene carbonato de calcio es obtenido primero moliendo en seco de manera autógena rocas de carbonato de calcio natural de 10 a 300 mm de origen noruego hasta una finura que corresponde a un valor de d_{50} entre 42 hasta 48 μm , subsiguientemente a la molienda en húmedo de esta producto molido en seco hasta una finura que corresponde a un valor de d_{50} de aproximadamente 8 μm , y luego la molienda en la presencia de 5400 ppm del polímero en forma de peine A a 30 hasta 35 °C en agua en un molino triturador vertical de 1.4 litros (Dynomill MultiLab) por el uso de perlas de molienda de óxido de zirconio/silicato de zirconio (0.6 – 1.0 mm) a un contenido de sólido en peso de aproximadamente 66 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, hasta que un valor d_{50} de 0.9 μm y un valor d_{90} de 2.1 fue alcanzado.

Carbonato de Calcio B:

Un material que contiene carbonato de calcio es obtenido primero moliendo en seco de manera autógena rocas de carbonato de calcio natural de 10 a 300 mm de origen noruego hasta una finura que corresponde a un valor de d_{50} entre 42 hasta 48 μm , subsiguientemente a la molienda en húmedo de esta producto molido en seco hasta una finura que corresponde a un valor de d_{50} de aproximadamente 8 μm , y luego la molienda en la presencia de 7100 ppm del polímero en forma de peine B a 30 hasta 35 °C en agua en un molino triturador vertical de 1.4 litros (Dynomill MultiLab) por el uso de perlas de molienda de óxido de zirconio/silicato de zirconio (0.6 – 1.0 mm) a un contenido de sólido en peso de aproximadamente 74 % en peso, basado en el peso total de la suspensión, hasta que un valor d_{50} de 0.76 μm y un valor d_{90} de 2.0 fue alcanzado.

Carbonato de Calcio C:

El mismo es PCC Omyaprime® aragonítico HO40-GO al 72 % disponible comercialmente de Omya.

Carbonato de Calcio D:

El mismo es un MCC de Omya.

Carbonato de Calcio E:

El mismo es el PCC Omyajet® C4440-GO al 38 % disponible comercialmente de Omya.

Carbonato de Calcio F:

El mismo es el GCC Hydrocarb® 90-ME al 78 % disponible comercialmente de Omya.

Carbonato de Calcio G:

El mismo es el PCC Omyajet® B5260-GO al 25 % disponible comercialmente de Omya.

Cloruro de calcio:

Disponible de Sigma-Aldrich, Suiza.

Agentes de Aglutinación

El alcohol polivinílico, disponible de CCP (Taiwán) como PVA BF-04.

El acetato de polivinilo, disponible de Wacker Chemie AG como Vinnacoat LL 4444.

Almidón, disponible de Cargill, Suiza como C*Film 07311.

Aditivos adicionales

Poli(DADMAC), disponible de BASF, Alemania como Catiofast BP.

Aplicación

La composición fue aplicada como un recubrimiento de 10 g/m² sobre Biberist Inkjet, 80 g/m², utilizando un dispositivo de recubrimiento por rodillos.

Impresora

Impresora de escritorio HP Officejet Pro8000 con tintas basadas en pigmentos. Se utilizó Zweckform 2585 como referencia.

2. Ejemplos y resultados

Este ejemplo demuestra las propiedades ópticas y mecánicas de un producto de papel recubierto con una composición acuosa que contiene carbonato de calcio. Los detalles que se refieren a las composiciones y las viscosidades de Brookfield respectivas (determinadas a 20 °C y 100 rpm) pueden ser tomadas de la Tabla 2.

	1 [partes]	2 [partes]	3 [partes]	4 [partes]	5 [partes]	6 [partes]	7 [partes]
Carbonato de Calcio B		60	60	60			
Carbonato de calcio C	75				75	75	
Carbonato de calcio D		40	40	40			40
Carbonato de calcio E	25						
Carbonato de calcio F							60
Carbonato de calcio G					25	25	
Polímero de peine A							2
Polímero de peine B		0.2	0.2	0.2	0.6	0.6	
Alcohol polivinílico	5	5	5	5	5	5	5
Almidón	2	2	2	2	2	2	2
Poli(DADMAC)	5	5	5	5	5		5
Cloruro de calcio		10		10	10	10	10
Color al inicio							
Contenido de sólidos al inicio [% peso]	54.3	56.5	53.3	52.7	56.4	56.6	56.2
Viscosidad a 100 rpm [mPa*s]	6000	1600	690	880	2300	1200	3020
Color al final							
Contenido de sólidos al final [% peso]	37.5	35.6	35.3	35.5	35.5	36.1	35.0
Viscosidad a 100 rpm [mPa*s]	660	65	67	70	72	50	90

El efecto de las composiciones acuosas que contienen carbonato de calcio, sobre la densidad óptica de la tinta negra y a color de un producto de papel recubierto preparado a partir de las mismas se describe en las figuras 1 y 2. De las figuras 1 y 2 se puede concluir que la adición de una sal de un catión divalente o trivalente es altamente benéfica para las tintas a color. Se puede deducir además que para la tinta negra ninguna sal de un catión divalente o

trivalente es requerida. Sin embargo, se da por hecho que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención, imparte efectos positivos sobre las propiedades ópticas y mecánicas de los productos finales del papel recubiertos con tal composición.

El problema más grande con la calidad de impresión cuando se recubre con las composiciones del arte previo es el moteado, especialmente con las tintas a color. El efecto de las composiciones acuosas que comprenden carbonato de calcio, sobre el moteado para la tinta negra y a color de un producto de papel recubierto preparado a partir de las mismas es descrito en las figuras 3 y 4. De las figuras 3 y 4 se puede deducir claramente que la adición de una sal de un catión divalente o trivalente mejora significativamente el moteado y todos los puntos del ensayo para la sal de un catión divalente o trivalente están a un nivel aceptable. Por consiguiente, se da por hecho que la composición acuosa que contiene carbonato de calcio, de la invención, imparte efectos positivos sobre las propiedades ópticas y mecánicas de los productos finales del papel recubiertos con tal composición.